

О КОНТРОЛЕ ВЛАЖНОСТИ ЗАКИСИ-ОКИСИ УРАНА, ПОЛУЧАЕМОЙ ПРОМЫШЛЕННЫМ СПОСОБОМ

А.В.Сапрыгин, В.М.Голик, Ю.М.Кежутин, И.С.Израилевич, Н.Г.Герасимович
Уральский электрохимический комбинат
624130, Новоуральск, Дзержинского, 2

Изучены причины увлажнения закиси-окиси урана, получаемой путем разложения его аммонийных солей в промышленных условиях и причины расхождения результатов определения влаги гравиметрическим и кулонометрическими методами.

Сапрыгин Александр Викторович - начальник ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината, кандидат технических наук.

Область научных интересов: радиометрические и масс-спектрометрические методы анализа урановых материалов и объектов окружающей среды.

Голик Василий Михайлович - зам. начальника ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината, кандидат технических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ, атомная и атомно-абсорбционная спектрометрия и масс-спектрометрия с ИСП урановых материалов и объектов окружающей среды.

Кежутин Юрий Михайлович - руководитель группы физико-химических методов анализа ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия урановых материалов, объектов окружающей среды, физико-химические методы анализа содержания примесей.

Израилевич Иосиф Семенович - доктор технических наук, ведущий инженер ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината.

Область научных интересов: физические и химические методы анализа содержания примесей, в том числе радиоактивных, в урановых материалах и объектах окружающей среды.

Герасимович Наталья Геннадьевна - ведущий инженер-химик ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината.

Область научных интересов: аналитическая химия урана и его соединений, химические методы определения примесей в урановых материалах и объектах окружающей среды.

ВВЕДЕНИЕ

Объективный контроль влажности закиси-окиси урана имеет большое значение. С влажностью и процессами увлажнения связано изменение массы продукта, передаваемой от поставщика к потребителю, изменяющимся в связи с этим содержанием урана в продукте. Кроме того, этот параметр контролируется и с точки зрения ядерной безопасности.

Для определения влаги в закиси-окиси урана обычно применяется либо кулонометрический метод [1], либо термогравиметрический (высушивание при $t = 200^\circ\text{C}$ в течение 2 часов).

Кулонометрический метод с использованием анализатора влажности АВ 712 УМ заключается в следующем: вода испаряется из материала пробы и вместе с газом-носителем поступает в датчик, покрытый внутри пленкой пятиокиси фосфора, имеющей, как известно, наибольшее сродство к воде. В результате реакции образуется метафосфорная кислота, которая полностью разлагается электрохимически, а по количеству электричества, израсходованного на этот процесс, судят о количестве влаги в пробе. Среди достоинств и недостатков этого метода в свете проблем определения влажности закиси-окиси урана отметим следующие: главное достоинство - метод абсолютный, не требует калибровки стандартных образцов, что в условиях их отсутствия и трудностей синтеза и хранения делает этот метод уникальным. Недостатком в применении этого метода является то обстоятельство, что его широкое использование в лабораториях ограничивается небольшим количеством приборов (штучным), выпущенных в начале 80-х годов. Приборное оформление морально устарело, но сама идея

метода остается очень привлекательной для реализации на современном уровне.

Отсутствие приборов для кулонометрического определения влаги закиси-оксида урана вынуждает лаборатории использовать в своей практике второй метод - термогравиметрический.

Как известно, закись-окись урана, получаемая в лабораториях в условиях хорошего окисления при $t = 800-1000^\circ\text{C}$, имеет постоянный состав, негигроскопична и широко используется в качестве весовой формы при гравиметрических определениях урана [2,3].

Как показали отдельные рентгеновские исследования, закись-окись урана, получаемая прокаливанием аммонийных солей (аммоний-уранилтрикарбонат, диуранат аммония и т.п.) в промышленных условиях, может содержать в виде свободных фаз диоксид и триоксид урана. Однако это обстоятельство часто не учитывается при анализе закиси-оксида урана, получаемой прокаливанием аммонийных солей, на содержание влаги.

Поводом для исследования термогравиметрической методики послужили систематические расхождения между результатами определения влаги термогравиметрическим и кулонометрическими методами. Результаты кулонометрического метода на (0,5-0,6)% и более превышали результаты, полученные термогравиметрическим методом.

Цель данного исследования - выявление причин расхождения результатов двух методов, объяснение причин наблюдающегося в некоторых случаях увеличения массы проб после высушивания, объяснение причин гигроскопичности закиси-оксида урана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследуемых материалах массовая доля урана изменялась от пробы к пробе от 83,5 до 84,6%, при этом существенным будет замечание, что по содержанию примесей изучаемые материалы представляют собой достаточно чистые вещества. В качестве примера можно привести результаты анализа состава одной из проб закиси-оксида урана, массовые доли, %:

урана - 84,15;

влаги - 0,17;

железа - 0,03;

хрома, никеля $< 0,04$;

азота - $7 \cdot 10^{-3}$.

Содержание остальных регламентируемых примесей - менее $1 \cdot 10^{-3}$ %.

Таким содержанием примесей нельзя объяс-

нить гигроскопичность материала и пониженное содержание урана в закиси-окиси по сравнению с теоретически возможным.

При хранении проб в лаборатории влажность закиси-оксида урана повышалась, причем в разных пробах по-разному. Отмечалось, что сильнее увлажнялись пробы, которые изначально имели более низкое содержание урана.

Так как пробы закиси-оксида имели содержание урана, не превышающее теоретически возможное, то можно было предположить, что эти материалы содержат оксиды урана с более высоким содержанием кислорода, чем U_3O_8 . Кроме того, наличие UO_3 в материале закиси-оксида может объяснить и повышенную гигроскопичность.

Для изучения этого предположения были предприняты термогравиметрические исследования ряда проб с массовой долей урана от 84,59 до 83,67. Методика заключалась в следующем.

Во взвешенный платиновый тигель помещалась навеска пробы (1 г), взятая с погрешностью не более 0,0002 г, тигель с пробой устанавливали в нагретую до определенной температуры муфельную печь. Пробу выдерживали при заданной температуре 30-35 минут, охлаждали в эксикаторе и взвешивали.

Измерения проводили в диапазоне температур (20-950) $^\circ\text{C}$ с интервалом $50 \pm 100^\circ\text{C}$. Характеристики проб закиси-оксида урана представлены в таблице, а результаты исследований представлены графически на рис. 1.

Представленные результаты - среднее арифметическое из результатов двух параллельных измерений.

Результаты анализа закиси-оксида урана на содержание урана и влаги

№ кривой на графике	Массовая доля урана, %	Массовая доля H_2O , %	
		Кулонометрический	Гравиметрический
1	84,59	0,19	0,09
2	84,55	0,16	0,07
3	84,15	0,17	0,03
4	83,99	0,30	0,06
5	84,24	$\frac{0,39^*}{0,25^{**}}$	0,31*
6	84,43	$\frac{0,46^*}{0,15^{**}}$	0,30 *
7	83,67	0,54	0,39

* - данные получены после хранения проб в условиях лаборатории в течение трех месяцев в закрытых отборниках.

** - результаты анализа сразу после получения пробы.

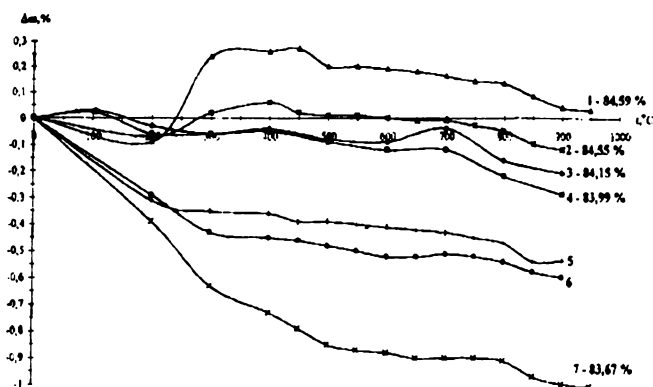


Рис. 1. Зависимость изменения массы закиси-оксида урана (Δm , % к исходной массе) от температуры

На кривых 5 и 6 не указано содержание общего урана, т.к. исследования проводились с увлажнённой закисью-окисью урана и в этот момент содержание урана не определялось.

Из приведенных на рис. 1 кривых зависимости изменений массы образца от температуры можно заключить, что для всех проб при $t > 500^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение массы образцов, связанное, по-видимому, с выделением кислорода и образованием закиси-оксида урана из UO_x , где $y > 2.67$.

Неожиданные, на наш взгляд, результаты были получены в диапазоне более низких температур от 20°C до 500°C , в котором характер кривой явно зависит от соотношения процессов, вызывающих изменение массы пробы в противоположных направлениях. Потеря влаги (ее содержание определено кулонометрическим методом (см. табл.) должна приводить к уменьшению массы пробы, но у некоторых проб, содержащих воду, наблюдается даже увеличение массы образца при нагревании. Скорее всего, это связано с окислением оксидов урана, более бедных по кислороду, чем U_3O_8 . В литературе [4] описан процесс окисления UO_2 , который до $t = 60^\circ\text{C}$ протекает на поверхности, а при $t > 60^\circ\text{C}$ идет уже объемное окисление как в атмосфере кислорода, так и на воздухе. Для образцов 1, 2, 3, 4 на рис. 1 это хорошо видно.

Из приведенных выше рассуждений следует, что в промышленной закиси-оксида урана, полученной прокаливанием аммонийных солей, могут присутствовать одновременно свободные фазы UO_x , где $x < 2.67$, и UO_y , где $y > 2.67$. Действительно, пробы с более высоким содержанием урана при нагревании до $100\text{--}200^\circ\text{C}$ часто увеличивают свою массу, несмотря на то, что потеря воды должна вести к ее уменьшению.

Нами были предприняты попытки найти дру-

гие подтверждения наличия в материале закиси-оксида урана оксидов, отличных от U_3O_8 . В по содержанию кислорода. Были проведены рентгенофазовые исследования некоторых проб, но, к сожалению, оказалось, что идентификация фаз, соответствующих различным оксидам урана при их совместном присутствии, затруднена наложением сильных дифракционных пиков различных фаз друг на друга, и на вопрос о наличии других оксидов урана (UO_2 , U_2O_5 , UO_3) и их модификаций) в образцах однозначного ответа получено не было.

Для проверки предположения о том, что причиной увлажнения закиси-оксида урана является наличие в ней оксида урана с содержанием кислорода большим, чем в U_3O_8 , были синтезированы образцы UO_3 по методикам, изложенным в [4,5]:

- прокаливанием пероксида урана при $t = 400^\circ\text{C}$ был получен порошок черного цвета; по литературным данным, в этих условиях должна получаться аморфная форма UO_3 .

- прокаливанием уранилнитрата при $t = 400^\circ\text{C}$ было получено вещество желто-оранжевого цвета; по литературным данным, в этих условиях должна получаться кристаллическая форма γ -форма UO_3 .

Оба образца были проанализированы на содержание общего урана. Найдено урана в первом образце - 83.38 д.м.%, во втором - 82.75 д.м.% (при теоретическом содержании урана в UO_3 - 83.06 д.м.%).

Образцы трехоксида урана являются достаточно гигроскопичными. Уже через сутки их хранения на воздухе влажность первого образца составила 0.99 д.м.%, второго образца - 0.93 д.м.%.

После увлажнения образцы были подвергнуты термогравиметрическим исследованиям по методике, приведенной выше. Результаты представлены на рис. 2.

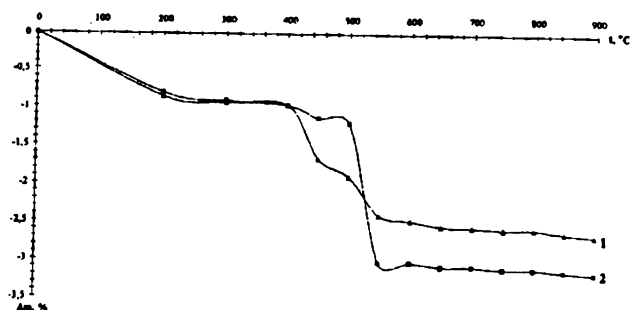


Рис. 2. Зависимость изменения массы специально полученных образцов оксидов урана (UF_3) (Δm , % к исходной массе) от температуры. Массовая доля урана: 1 - 83.38%, 2 - 82.79%

Определение влаги в этих пробах по термогравиметрической методике дает удовлетворительное совпадение результатов с определением влаги кулонометрическим методом. Опыты с UO_3 свидетельствуют о том, что гигроскопичность материала закиси-окиси урана, получаемого из аммонийных солей, связана с присутствием в этом материале UO_3 в виде свободной фазы.

ВЫВОДЫ

1. Получены косвенные доказательства того, что причиной гигроскопичности закиси-окиси урана, получаемой из аммонийных солей, является наличие в ней оксида урана UO_x (где $y > 2.67$, возможно, $y = 3$). Наличием этого же оксида или оксидов можно объяснить и пониженное содержание общего урана по сравнению с теоретическим возможным.

2. Получены также результаты, свидетельствующие о присутствии в некоторых пробах закиси-окиси урана оксидов состава UO_x , (где $x < 2.67$, возможно, $x = 2$), что делает недостоверным определение влаги термогравиметрическим методом из-за процессов, сопровождающихся уве-

личением массы, которые проходят одновременно с потерей влаги, что частично или полностью компенсирует потерю массы при нагревании.

3. Во многих партиях материала закиси-окиси урана, полученных прокаливанием солей, присутствуют как оксиды UO_x , где $x < 2.67$, так и UO_y , где $y > 2.67$, одновременно в виде свободных фаз. Вероятными причинами их образования служат недостаточно высокая температура прокаливания солей или ее колебание, а также наличие восстановительной атмосферы при технологических режимах (или отклонениях от режима).

ЛИТЕРАТУРА

1. ОСТ 95.974-91. Окислы урана. Методика кулонометрического определения воды. 12 с.
2. Марков В.К. и др. Уран. методы его определения. М.: Атомиздат, 1964. 503 с.
3. Аналитическая химия урана / Под ред. Виноградова А.П. М.: АН СССР, 1962. 430 с.
4. Воронов Н.М. и др. Высокотемпературная химия окислов урана и их соединений. М.: Атомиздат, 1971. 359 с.
5. Власов В.Г. и др. Кислородные соединения урана. М.: Атомиздат, 1927. 254 с.

* * * * *